

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-279518

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 10 月 26 日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/00	L C G	7107-4 J		
B 2 9 C 33/72		8927-4 F		
C 0 8 K 3/24	K E D	7242-4 J		
3/30	K E E	7242-4 J		
3/32				

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-108764	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成 4 年 (1992) 3 月 31 日	(72) 発明者	宮田 実 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(72) 発明者	祢宜 太一 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(72) 発明者	廣藤 例 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 パージング剤

(57) 【要約】

【構成】 ポリオレフィン系重合体に周期律表第II族の金属塩を該金属に換算して0.05~1重量%含有する組成物(A)からなり、かつ下記式(I)を満足するパージング剤。

$$0.1 \leq MI \leq 20 \quad \dots \quad (I)$$

ただし、

MI…メルトインデックス

(190℃-2160g荷重下で測定した値、g/10分)

【効果】 本発明のパージング剤によれば熱可塑性樹脂を熔融成形する装置において、熔融流路内に残存する熱可塑性樹脂をすみやかに排出でき、かつ熱可塑性樹脂、とくにEVOHを再度、流路内に導入した場合、パージング剤自身の排出を短時間で行うことができるため、パージング剤の残存による製品ロスを大幅に改善することができる。

Best Available Copy

(2)

特開平5-279518

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系重合体に周期律表第II族の金属塩を該金属に換算して、0.05～1重量%含有する組成物(A)からなり、かつ下記式(I)を満足するパージング剤。

$$0.1 \leq MI \leq 20 \quad \dots \quad (I)$$

ただし、

MI…メルトインデックス

$$0.1 \leq MI(0) \leq 20 \quad \dots \quad (II)$$

$$0.1 \leq MI(15) \leq 20 \quad \dots \quad (III)$$

$$100 \leq MI(300) \leq 10,000 \quad \dots \quad (IV)$$

ただし、

MI(0) …溶融直後のメルトインデックス

(190℃-2160g荷重下で測定した値、g/10分)

MI(15) …220℃(窒素中)15分間加熱後のメルトインデックス

(190℃-2160g荷重下で測定した値、g/10分)

MI(300) …220℃(窒素中)300分間加熱後のメルトインデックス

(190℃-2160g荷重下で測定した値、g/10分)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱可塑性樹脂、とくにエチレン-ビニルアルコール共重合体(以下EVOHと記す)を溶融成形する装置において溶融流路内に残存するEVOHをすみやかに排出でき、かつEVOHを再度、流路内に導入した場合、該パージング剤の残存による製品不良ロスが大巾に改善されるパージング剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】EVOHは、今日、食品等の包装用フィルム、容器、特に酸素に対するバリアー性が必要な食品、保香性を必要とする製品などの包装資材として有効性が認められている。しかしながら、EVOHを溶融押出し成形を行う場合、長時間運転を行うと、樹脂流路内の滞留部分などでEVOHがゲル化あるいは分解が生じ、製品中にブツ、ゲル状物の混入、あるいは厚みムラ、スジ等の発現による外見不良が生じる事がある。また運転を停止した後、再度運転を開始する場合、樹脂流路内のゲル化、あるいは発泡分解し黄変化したEVOHが長期にわたり排出される為、正常な製品が採取するのに多大な時間と格外ロス品が生じてしまう。最悪の場合、装置流路内を分解掃除する必要がある。

【0003】これらの問題点を解決する為、長期運転中、ゲル、スジ等の異常が発生した場合、あるいは運転を停止する場合、EVOH樹脂の流路内を、たとえば高密度ポリエチレン(HDPE)、直鎖状低密度ポリエチ

\* (190℃-2160g荷重下で測定した値、g/10分)

【請求項2】 請求項1記載の組成物(A)にエチレン含量15～70モル%、けん化度90%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体を両成分の合計量に対し10～70重量%配合した組成物(B)からなり、かつ下記式(II)、(III)および(IV)を満足するパージング剤。

$$\dots \quad (II)$$

$$\dots \quad (III)$$

$$\dots \quad (IV)$$

レン(LLDPE)、ポリスチレン(PS)、ポリプロピレン(PP)等で置換(パージング)する方法が採用されている。特にパージングの効率を上げる為、パージング剤の溶融粘度指数(190℃メルトインデックス0.05～10g/10分)の低い樹脂を使用し、あるいは場合によっては段階的に粘度指数の低い樹脂に切り替え、押出温度を下げる、あるいはノズル吐出量を増す等の処置が取られている。

【0004】しかしながら、該パージング装置は複雑であり、かつ多くの時間とパージング剤が必要なだけでなく、悪い事にはパージング完了後、流路にEVOHを導入し、再立上げを行う場合、パージング剤が長期間製品中に残存し、正常な製品が採取可能になる為に多大の時間が必要である。特にEVOHとの共押出、共射出多層構造体において透明性が要求されるPS、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)等の多層品あるいは延伸操作が加わる構成体においては、パージング剤によるゲル、ブツ状物の混入あるいはゲル、ブツ状物による延伸時のEVOH層の破れピンホールが問題となる。さらに悪い事にはEVOH流路内の滞留ゲル状物を除去するには、パージング剤の溶融粘度指数(メルトインデックス)が低いほど効果的であるが、逆にEVOHで再立上げを行った場合、パージング剤の排出が容易でなく、長時間製品中に残存、混入する。この対策としてEVOHで再立上げする場合に際しパージング剤のメルトインデックスを段階的に増す方法も一部で採用されているが、操作が煩雑であり、時間及びパージング剤の量が非常に多くなり効果的でなかった。それ故EVOH流路内の滞留ゲル状物の除去が容易であり、かつ、EVOHによるパージング剤の排出が容易である、すなわちEVOHでの再立上げ時、短時間で製品化可能なパージング剤の開発が重要な課題の一つである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】EVOHは前記した様に優れた諸特性を持っている反面、溶融押出し成形を長期間あるいは停止再立上げを行うと、ゲル、ブツ、スジ等が製品に混入する場合がある。しかして、本発明の目的は、EVOH流路内に滞留するゲル状物の除去が容易

(3)

特開平5-279518

3

であり、かつEVOHで再立上げ時短時間で排出が可能なパージング剤を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的は、ポリオレフィン系重合体に、周期律表第II族の金属塩を該金属に換算して0.01~1重量%含有する組成物(A)からなり、かつ下記(I)を満足するパージング剤を提供することによって達成される。

$0.1 \leq MI \leq 20 \quad \dots (I)$

ただし、

$$\begin{array}{rcll} 0.1 \leq MI(0) & \leq 20 & \dots & (II) \\ 0.1 \leq MI(15) & \leq 20 & \dots & (III) \\ 100 \leq MI(300) & \leq 10,000 & \dots & (IV) \end{array}$$

ただし、

MI(0) … 溶融直後のメルトインデックス

(190℃-2160g荷重下で測定した値、g/10分)

MI(15) … 220℃(窒素中)15分間加熱後のメルトインデックス

(190℃-2160g荷重下で測定した値、g/10分)

MI(300) … 220℃(窒素中)300分間加熱後のメルトインデックス

(190℃-2160g荷重下で測定した値、g/10分)

【0008】EVOH樹脂をシート、フィルム、カップ、ボトル等に溶融押出成形、共押出成形、共射出成形するに際し、長期間運転あるいは運転停止再立上げ時、ゲル状物の混入及びスジなどが発生する。そこで本発明者らはEVOH樹脂流路を各種パージング剤でパージングを行い、ゲル、スジの推移を観察し、パージング剤の効果を調べた。すなわちパージング剤として溶融粘性指数(メルトインデックス、190℃-2160g荷重下で測定した値)がEVOHのそれより高いPE、PS等はゲル、スジの改善効果は少なく、逆にメルトインデックスがEVOHより低いものはパージング時ゲル等の排出が認められ効果が期待されたが、EVOHでの再立上げ時、長期間にわたりパージング剤の排出が認められ、多大の格外品が生じた。

【0009】そこで本発明者らは、さらに検討を行った結果、周期律表第II族の金属塩を含有するポリオレフィン系重合体をパージング剤として使用したところ、ゲル、スジの改善効果が大きいだけでなく、驚くべきことに、EVOHでの再立上げ時に際し、短時間でブツ、ゲル、スジの無い良好な製品が採取可能である事がわかり、本発明に至った。このパージング剤の特徴は、置換される樹脂がパージング剤よりもメルトインデックスが低くても、EVOHの排出が容易であり、EVOHで再立上げる際に、パージング剤の排出が容易である。この事実は、後述する実施例からも明らかである。以下、

4

\*MI…メルトインデックス

(190℃-2160g荷重で測定した値、g/10分)

【0007】さらにまた前記目的は、前記の組成物(A)にエチレン含量15~70モル%、けん化度90%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体を両成分の合計量に対し10~70重量%配合した組成物(B)からなり、かつ下記式(II)、(III)および(IV)を満足するパージング剤を提供することによって達成されたし、

\*10 る

$$\begin{array}{rcll} 0.1 \leq MI(0) & \leq 20 & \dots & (II) \\ 0.1 \leq MI(15) & \leq 20 & \dots & (III) \\ 100 \leq MI(300) & \leq 10,000 & \dots & (IV) \end{array}$$

本発明を更に詳しく説明する。本発明に使用されるポリオレフィン重合体とはポリエチレン(低圧、中圧、高圧)、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、オレフィンとこれと共重合しうるモノマー(ビニルエステル、不飽和カルボン酸エステルなど)との共重合体、たとえばエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチルエステル共重合体などを意味する。

【0010】ここでポリオレフィン系重合体に含まれる周期律表第II族に属する金属としては、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)、バリウム(Ba)があげられ、その塩としては、炭酸塩、酢酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ステアリン酸塩などがあげられる。これらの物質の添加方法としては、これらの物質を直接ポリオレフィン系重合体に添加して混合してもよく、あるいは、これらの物質をポリオレフィン系重合体に添加して混合後、溶融押出しベレット化しても良い。

【0011】周期律表第II族の金属塩の含有量はポリオレフィン系重合体に対し0.05~1重量%であることが重要であり、この範囲をはずれると本発明の目的が達成されない。周期律表第II族の金属塩の好適な含有量は0.05~0.5重量%である。またこの組成物(A)のMIは、前記式(I)を満足することが重要で、好適にはMIは0.3~20である。

【0012】さらに本発明においては、周期律表第II族の金属塩を含有する前記ポリオレフィン系重合体組成物(A)にEVOHを配合した組成物(B)を使用することにより、後述する実施例からも明らかのように、より短時間で立上げが可能となるので好ましい。EVOHの配合割合は組成物(B)に対し好適には10~70重量%、さらに好適には20~60重量%である。

【0013】組成物(B)は(II)、(III)および(IV)式を満足する粘性挙動を示すことが好ましい。このような挙動を示すようにEVOHを選択して使用することが好適であるが、EVOHとしてはたとえば特開昭64-66262号公報に記載されているような方法によ

(4)

特開平5-279518

5

り得られるEVOHを使用するのが最適である。

【0014】この方法について以下に述べる。すなわちEVOHに(a)周期律表第II族に属する金属の一種または二種以上金属塩、(b)pka(25℃での酸度指数)3.5以上で常圧下での沸点が180℃以上の酸性物質および(c)pka3.5以上で常圧下の沸点が120℃以下の酸性物質で処理することにより得られる。ここで(a)の金属塩の周期律表第II族に属する金属としては、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)、バリウム(Ba)があげられ、その塩としては炭酸塩、酢酸塩、硫酸塩、リン酸塩、などがあげられる。このうち酢酸カルシウム、酢酸マグネシウムがEVOHの経時的粘性変化のコントロール、EVOHの色相の点から好ましい。使用に際しては、これらの金属塩を1種あるいは2種以上用いることができる。

【0015】また(b)のpka(25℃での酸度指数)3.5以上で常圧下の沸点が180℃以上の酸性物質としては、コハク酸、アジピン酸、安息香酸、カプリン酸、クエン酸、ラウリン酸等の有機酸、ホウ酸、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム等の無機酸性物質、アスパラギン酸、アミノ安息香酸、グルタミン酸等のアミノ酸をあげることができるが、必ずしもこれらに限定されない。これらの融点が250℃以上の酸性物質が好ましい。使用に際しては、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。

【0016】また(c)のpka3.5以上で常圧下の融点が120℃以下の酸性物質としてはアセト酢酸、ギ酸、酢酸などがあげられるが、酢酸がより好適である。これらの物質のEVOHの添加方法としては、これらの物質を直接EVOHに添加して混合してもよく、あるいはこれらの物質を水に溶解して調整した水溶液中にEVOHを浸漬する操作をとってもよい。

【0017】これらの物質をEVOHへ添加したあとの、EVOH中の各物質の含有量は、(a)の金属塩についてはその金属に換算してそれぞれ0.0005~0.5重量%、好適には0.001~0.3重量%、(b)のpka3.5以上で常圧下沸点が180℃以上の酸性物質については0.002~2重量%、好適には0.005~1.0重量%、また(c)のpka3.5以上で常圧下沸点120℃以下の酸性物質については0.01~2重量%、好適には0.02~1重量%である。EVOH中にケン化時に副生する酢酸ソーダを含まない方が好ましいが、0.05重量%程度含んでいても、上記の特性を何ら阻害することはない。

【0018】なお前記EVOHに(a)、(b)成分のうち周期律表第II族の金属塩を含む場合は、その金属塩とポリオレフィン中に含まれる周期律表第II族の金属塩との合計量が前記した周期律表第II族の金属塩を金属に換算した値0.05~1重量%を満足していることが重

6

要となる。

【0019】パーキング剤に使用されるEVOHは、エチレン含有量15~70モル%、好適には20~60モル%、酢酸ビニル成分のケン化度は90%以上、好適には95%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物である。このEVOHは少量の共重合モノマーで変性されていてもよく、変性用モノマーとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸、フタル酸、イタコン酸、アルキルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、N-ノルマルブトキシメチルアクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド類あるいはその4級化物、N-ビニルイミダゾールあるいはその4級化物、ケイ素を含有するオレフィン性不飽和モノマー(ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシランなど)を例示することができる。

【0020】パーキング剤が使用される溶融押出装置に関しては特に限定されるものではなく、たとえば、一軸押出機、二軸押出機が使用され、また単層フィルム押出機、単層インフレ押出機、共押出シート製膜機、共押出フィルム製膜機、共押出ブロー成形機、共射出成形機等も使用される。

【0021】パーキング剤の使用方法に関しては、通常EVOH側押出機ホッパー内の樹脂が無くなった後、パーキング剤を押出機樹脂滞留量の約6~20倍投入する。この場合スクリュウ回転数の増加、押出機温度の増加等が効果的である。パーキング完了後、降温停止する場合もあり、また引きつづき直ちにEVOHで再立上げする場合もある。引きつづきEVOHで再立上げする場合、押出機ホッパー内の樹脂が無くなった後、EVOHを投入して運転を続行する場合もあるが、正常な製品を早く得る為にパーキング剤のメルトインデックスを上記とは逆に段階的に高いものに変更した後、EVOHを投入する事がよりのぞましい場合もある。運転停止後昇温して再立上げをする場合、パーキング剤で短期間押出しを行った後、EVOHに切替える事がのぞましい。この場合もパーキング剤のメルトインデックスを段階的に高いものに変更した後EVOHに切替える事がより効果的である。

【0022】本発明のパーキング剤が適用される、溶融成形に供される樹脂(置換される樹脂)としては、前記したパーキングに使用されるEVOHと同じEVOH樹脂が好適であるが、これ以外に上記したポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなども使用できる。以下実施例により本発明をさらに説明するが本発明はこれによってなんら限定を受けるものではない。

【0023】

(5)

特開平5-279518

7

8

## 【実施例】

## 実施例1

フィードブロック型3種5層共押出装置（EVOH側押出機220℃、接着性樹脂押出機230℃、PET側押出機280℃、フィードブロック及びダイ270℃）を用い、最外層にポリエステル（クラレ製PET KX900-9）層各800μ、接着性樹脂（無水マレイン酸によるグラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体；クラレ製ED551）層各50μ、さらに中間層にEVOH（エチレン含有量44モル%、けん化度99.5%、MI=5.5g/10分）層50μのシートを成形した所、3日後よりEVOH層にスジ及びゲルが認められる様になった。そこで上記運転条件下、EVOH押出機（吐出量5kg/h）にパージング剤を約30分投入した後、再度EVOHに切替えた所、90分後より、スジ、ブツのない良好な製品シートが得られた。次に再度

パージング剤で上記同条件下パージした後、運転を停止した。翌日、装置を昇温し上記運転条件下、EVOH側押出機（吐出量5kg/h）をパージング剤で約30分置換した後、EVOHに切替えた所、30分後よりスジ、ブツの無い良好な製品シートが得られた。結果を表1および表2に示す。

## 【0024】実施例2～4

パージング剤の銘柄を表1に示すとおり、変更を行い、それ以外は実施例1と同様に行った。いずれの場合も良好な結果が得られた。

## 【0025】比較例1～4

PE、PSの各々2種類をパージング剤として使用したが、いずれの場合もパージング剤としては不適当であった。

## 【0026】

## 【表1】

	製品 EVOH		パー ジ ン グ 剤		
	エチレン含有率 モル%	M I g/10分	ポリマー	周期律表第II族の金属塩	
				金属塩の種類	金属に換算した重量%(対PE)
実施例1	44	5.5	PE(MI=1.5)	ステアリン酸Mg+ステアリン酸Ca	0.2
・ 2	44	5.5	PE(MI=1.0)	〃	0.2
・ 3	44	5.5	PE(MI=0.5)	〃	0.2
・ 4	44	5.5	PE(※1)(70重量%) +EVOH(※2)(30重量%)	〃	0.2
			MI(0) MI(15) MI(300)		
			1.5 1.4 3506		
比較例1	44	5.5	PE(MI=1.5)	—	—
・ 2	44	5.5	PE(MI=0.5)	—	—
・ 3	44	5.5	PE(MI=1.7)	—	—
・ 4	44	5.5	PE(MI=0.6)	—	—

※1 PE … MI 1.5 g/10分

※2 EVOH … エチレン含量31モル%、けん化度99.4%

MI(0) 1.6 g/10分

MI(15) 1.0 g/10分

MI(300) 1000 g/10分

含有する成分 … 酢酸(0.1重量%)

リン酸二水素ナトリウム(120ppm)

酢酸カルシウム(カルシウム換算で80ppm)

酢酸マグネシウム(マグネシウム換算で80ppm)

(6)

特開平5-279518

9

10

【0027】

\* \* 【表2】

	ゲル・スジの状況				
	パージ時間 (分)	置換後EVOH再立上げ		置換後放置し、翌日昇温後EVOH再立上げ	
		製品化時間(分)	状況	製品化時間(分)	状況
実施例 1	30	90	○	30	○
" 2	30	90	○	30	○
" 3	30	90	○	30	○
" 4	30	70	○	25	○
比較例 1	60	180<	△	180<	△
" 2	30	180<	×	180<	×
" 3	60	180<	△	180<	△
" 4	30	180<	×	180<	×

注：製品化時間…製品化までに要する時間

○ … スジ、ブツなし良好

△ … スジ、ブツ減少

× … スジ、ブツ変化なし(多い)

【0028】

【発明の効果】本発明のパージング剤によれば熱可塑性樹脂を熔融成形する装置において、熔融流路内に残存する熱可塑性樹脂をすみやかに排出でき、かつ熱可塑性樹脂

脂、とくにEVOHを再度、流路内に導入した場合、パージング剤自身の排出を短時間で行うことができるため、パージング剤の残存による製品ロスを大幅に改善することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 K 5/09

C 0 8 L 23/26

29/04

識別記号

KEP

LDM

庁内整理番号

7242-4J

7107-4J

FI

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**